

© EPDOC / EPO

PN - EP0492487 A 19920701

PD - 1992-07-01

PR - DE19904041596 19901222; DE19914124955 19910727

OPD - 1990-12-22

TI - Means of temporary protection of bare silver and copper surfaces against tarnishing and method of using it.

AB - The means of temporary protection of bare silver surfaces or silver-alloy surfaces against tarnishing contains, as hydrophobic inhibitor, a long-chain aliphatic compound having at least 12 carbon atoms in the chain, namely a thiol or an esterification product thereof, water and a water-soluble emulsifier used to emulsify the inhibitor in the water, and it is adjusted to a pH of 1 to 10. The means is also suitable for passivating surfaces made of copper and copper alloys.

IN - GROSSMANN HERMANN DR DIPL-CHEM (DE); MARKA ERWIN (DE)

PA - DUERRWAECHTER E DR DODUCO (DE)

EC - C23F11/16B

IC - C23F11/16

CT - CH478925 A [X]; FR1347705 A [Y]; US3398003 A [X];

DE3905850 A [AD]; DE1282414 B [A]

© WPI / DERWENT

TI - Compsn. for protecting silver@ surfaces against tarnishing - and passivating copper@ surfaces, comprising aq. emulsion of long chain aliphatic thiol or thioester and water-soluble emulsifier

PR - DE19914124955 19910727; DE19904041596 19901222

PN - EP0492487 A1 19920701 DW199227 C23F11/16 Ger 006pp

- DE4041596 A 19920702 DW199228 C23F11/12 004pp

- EP0492487 B1 19960320 DW199616 C23F11/16 Ger 006pp

- DE59107581G G 19960425 DW199622 C23F11/16 000pp

- ES2086471T T3 19960701 DW199633 C23F11/16 000pp

PA - (DURE) DODUCO DUERRWAECHTER GMBH & CO

- (DURE) DODUCO DUERRWAECHTER GMBH & CO EUGEN

- (DURE) DODUCO & CO GMBH

IC - B01F17/38 ; B01F17/42 ; C09K15/06 ; C09K15/12 ; C23F11/12 ; C23F11/16

IN - GROSSMANN H; MARKA E

AB - EP-492487 A compsn. for the temporary protection of polished surfaces of Ag or Ag alloys against tarnishing contains: (a) as hydrophobic inhibitor, an aliphatic thioalcohol with at least 1 SH gp. and at least 12C in the chain or an esterification prod.; (b) water; and (c) a water-soluble emulsifier which emulsifies the inhibitor in the water. The pH is 1-10.

- Pref. the pH is below 7 (2-4). The compsn. contains (a) 0.05-50 g/l (2-20 g/l), (c) 0.05-50 g/l (2-20 g/l), and (d) 0-2 g/l (0.05-1 g/l) of anionic or nonionic tenside. The compsn. contains no inhibitor with more than 20C. (c) is a branched, alkoxyated (pref. ethoxyated) 4-20C fatty alcohol with deg. of alkoxylation 2-10 or an alkylphenol ethoxylate or long-chain polyglycol ether.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. can also be used to protect polished surfaces of Cu and Cu alloys (claimed). Bimetallic Ag/Cu rivets can be treated without affecting the soldering or electrical properties. The compsn. can be safely handled and is environmentally friendly. Components (a) and (c) are biodegradable. After treatment of the surface, the emulsifier can be rinsed away leaving a passifying film of the inhibitor. (Dwg.0/0)

EPAB - EP-492487 Means for temporarily protecting bare silver surfaces and silver alloy surfaces against tarnishing, which, as a hydrophobic inhibitor, contains a long-chained aliphatic thio-compound with at least one SH group and at least 12C atoms in the chain from the thio-alcohol group and whose ester products contain water and one water-soluble emulsifier, with the aid of which the inhibitor is emulsified in the water and its pH-value adjusted to between 1 and 10, characterised in that it contains 2 to 20 g/l of inhibitor, 2 to 20 g/l of emulsifier, 0 to 2 g/l of an anionic or non-ionic ~~surfactant~~, the remainder being water, and that the emulsifier is selected from the group of the branched, alkoxyated - preferably ethoxyated - fatty alcohols with 4 to 20C atoms and an alkoxylation level of 2 to 10. (Dwg.0/0)

OPD - 1990-12-22

CT - CH478925; DE1282414; DE3905850; FR1347705; US3398003

DS - DE ES FR GB IT NL

AN - 1992-218696 [33]

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 492 487 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91121903.8**

51 Int. Cl.⁵: **C23F 11/16**

22 Anmeldetag: **20.12.91**

30 Priorität: **22.12.90 DE 4041596**
27.07.91 DE 4124955

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **DODUCO GMBH + Co Dr. Eugen**
Dürrwächter
Im Altgefäß 12
W-7530 Pforzheim(DE)

72 Erfinder: **Grossmann, Hermann, Dr.**
Dipl.-Chem.
Bergstrasse 32
W-7540 Neuenbürg-Ambach(DE)

74 Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al**
Westliche Karl-Friedrich-Strasse 29-31
W-7530 Pforzheim(DE)

54 Mittel zum zeitweiligen Schutz von blanken Silber- und Kupferoberflächen gegen Anlaufen und Verfahren zu seiner Anwendung.

57 Mittel zum zeitweiligen Schutz von blanken Silberoberflächen oder Silberlegierungsflächen gegen Anlaufen, welches als hydrophoben Inhibitor eine langkettige aliphatische Verbindung mit mindestens 12 C-Atomen in der Kette, nämlich ein Thiol oder ein Veresterungsprodukt davon, Wasser und einen wasserlöslichen Emulgator enthält, mit dessen Hilfe der Inhibitor in dem Wasser emulgiert ist, und auf einen pH-Wert von 1 bis 10 eingestellt ist. Das Mittel eignet sich auch zum Passivieren von Oberflächen aus Kupfer und Kupferlegierungen.

EP 0 492 487 A1

Die Erfindung geht aus von einem Mittel zum Schutz von blanken Silberoberflächen gegen Anlaufen, welches als hydrophoben Inhibitor eine langkettige aliphatische Mercaptoverbindung mit mindestens 12 C-Atomen in der Kette und Wasser enthält.

Silberwaren und versilberte Teile laufen in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre an und werden infolge der Bildung von Silbersulfid braun bis schwarz. Um ein Anlaufen zu verhindern, ist es bekannt, Silberoberflächen mit einer anorganischen Deckschicht, z.B. mit Rhodium oder mit Silberchromat, welche durch elektrolytische Verfahren aufgebracht werden, zu schützen. Es ist auch bekannt, Silberoberflächen durch Klarsichtlacke oder Wachse, welche durch Tauchen, Sprühen oder Bedampfen aufgebracht werden, zu schützen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Überzüge ist, dass sie das äussere Erscheinungsbild des Silbers verändern, was insbesondere bei dekorativen Gegenständen von Nachteil ist. Bei Anwendungen in der Elektrotechnik, insbesondere bei elektrischen Kontakten, sind derartige passivierende Überzüge nicht erwünscht, weil sie den elektrischen Übergangswiderstand stark erhöhen. Ausserdem erschweren solche Passivierungsschichten das Weichlöten einer Silberoberfläche. Es sind deshalb auch Mittel bekannt, mit denen Silberoberflächen nur zeitweise vor einem Anlaufen geschützt werden, nämlich vom Zeitpunkt der Herstellung bis zum Zeitpunkt der Weiterverarbeitung bzw. der Inbenutzungnahme. So ist es aus der DE-OS 1 621 459 bekannt, langkettige aliphatische Verbindungen, die eine SH-Gruppe enthalten (Mercapto-Verbindungen), in flüchtigen organischen Lösungsmitteln, nämlich in Chlorkohlenwasserstoffen, zu lösen, mit der Lösung die zu schützenden Silberoberflächen zu behandeln und dann zu trocknen, indem man die Lösung ablaufen und die restliche, an die Oberfläche noch haftende Lösung verdampfen läßt. Bei hinreichend langkettigen aliphatischen Mercapto-Verbindungen als Inhibitoren verbleibt auf der Silberoberfläche eine transparente, farblose, im Idealfall monomolekulare Schutzschicht, welche zumindestens solange auf der Ware haftet, bis diese weiterverarbeitet wird oder zum Verbraucher gelangt. Nachteilig dabei ist, dass die Inhibitoren in halogenierten Kohlenwasserstoffen gelöst werden, welche umweltschädlich sind.

Um halogenierte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel zu vermeiden, ist es aus der DE-OS 39 05 850, bekannt, die Inhibitoren, bei welchen es sich wiederum um langkettige aliphatische Verbindungen mit SH-Gruppe handelt, nämlich um Mercaptoverbindungen mit 12 bis 25 C-Atomen, in organischen Lösemitteln wie Glykolen und/oder Glykoläthern mit insgesamt 4 oder 5 C-Atomen zu lösen und die zu schützenden Silberoberflächen

mit dieser Lösung zu behandeln. Glykole und Glykoläther haben den Vorteil, weniger umweltschädlich zu sein als halogenierte Kohlenwasserstoffe. Sie haben jedoch den Nachteil, dass sie entflammbar sind und dass die aus der Behandlungslösung entweichenden Dämpfe ein explosives Gemisch bilden können, so dass bei dem Arbeiten mit solchen Lösungen besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen sind. Um dem Entstehen von entflammbaren oder explosiven Gasgemischen entgegenzuwirken, ist es aus der DE-OS 39 05 850 bereits bekannt, die behandelten Oberflächen nicht dadurch zu trocknen, dass man das Lösungsmittel verdampfen läßt. Vielmehr wird das Lösungsmittel von den behandelten Oberflächen durch Spülen mit wässrigen Lösungsmitteln oder mit warmem Wasser mit Detergentien entfernt. Um die Verdampfungsraten zu reduzieren, ist es aus der DE-OS 39 05 850 weiterhin bekannt, der Lösung des Inhibitors in Glykol oder Glykoläther Wasser zuzusetzen. Das Glykol und der Glykoläther lösen sich im Wasser und werden dadurch verdünnt. Es wird jedoch darauf geachtet, dass bei dieser Verdünnung die Löslichkeitsgrenze des Inhibitors im Glykol bzw. Glykoläther nicht überschritten wird, damit es nicht zu Trübungen oder Ausfällungen kommt. Durch den Wasserzusatz wird die Gefährlichkeit des Glykols bzw. des Glykoläthers zwar vermindert, aber nicht beseitigt.

Aus der DE-AS 1 279 428 ist es bereits bekannt, Silberwaren zum Schutz gegen Schwefelanlauf mit Hilfe von aliphatischen Thiokarbonsäuren zu schützen, welche in wässriger Emulsion angewendet werden und auf der Silberoberfläche besser haften sollen. Die wässrige Emulsion benötigt keinen Emulgator, weil die Thiokarbonsäuren eine hydrophile Carboxylgruppe haben, durch die sie teilweise sogar wasserlöslich sind. Wässrige Emulsionen von Thiokarbonsäuren haben aber nur eine geringe Standzeit und ihre Handhabung ist schwierig. Sie haben deshalb für die Tauchbehandlung oder Sprühbehandlung von Silberwaren, keinen Eingang in die Praxis gefunden, vielmehr wurden die Thiokarbonsäuren als Zusatz zu Polierpasten verwendet (DE-AS 1 279 428, Anspruch 5). Ein weiterer, besonders wesentlicher Nachteil der Thiokarbonsäuren besteht darin, dass sich an ihre hydrophile Carboxylgruppe Wasser anlagern kann, welches dem Schwefelwasserstoff, vor welchem die Silberoberfläche geschützt werden soll, letztlich den Angriff auf die Silberoberfläche doch ermöglicht, so dass man keine gegenüber Schwefelwasserstoff dichte Schutzschicht erhält. Auf dekorative Silberwaren soll das Mittel, das vor dem Anlaufen der Oberfläche schützen soll, als so gleichmässiger Film aufziehen, dass der Glanz der Oberfläche erhalten bleibt. Mit einer wässrigen Emulsion von Thiokarbonsäuren ist das kaum möglich, denn

dazu genügt es nicht, den Überschuß der Emulsion von der Oberfläche ablaufen zu lassen, vielmehr müßte man die Oberfläche mit Wasser spülen; dabei würde aber ein erheblicher Teil der Thiokarbonsäure wieder abgespült, weil sie hydrophile Gruppen hat.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Mittel zum zeitweiligen Schutz von blanken Silberoberflächen anzugeben, welches bequem und gefahrlos gehandhabt werden kann, auch in Tauchbädern, und umweltverträglich ist. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Mittel mit der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung. Ein besonders geeignetes Verfahren zum Anwenden dieses Mittels ist Gegenstand des Anspruchs 11. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Das erfindungsgemässe Mittel enthält als organische Inhibitor-Substanz eine hydrophobe aliphatische Thioverbindung mit wenigstens 12 C-Atomen in der Kette aus der Gruppe der Thioalkohole und deren Veresterungsprodukten ohne hydrophile Carboxylgruppen, wobei die Thioalkohole besonders bevorzugt sind. Sie werden aber nicht in einem organischen Lösungsmittel gelöst, sondern in Form einer wässrigen Emulsion angewendet. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass man mit diesen hydrophoben Verbindungen auch dann hauchdünne, aber dichte und dadurch zuverlässig passivierende Deckschichten auf Silberoberflächen oder Silberlegierungsflächen bilden kann, wenn die Inhibitor-Substanzen nicht in organischer Lösung angewendet werden, sondern in Form einer wässrigen Emulsion, obwohl sie in der Emulsion in Form von wesentlich größeren Teilchen vorliegen als in einer echten Lösung.

Insbesondere hat sich gezeigt, dass der Emulgator, den man zwangsläufig benötigt, um die ausgewählten Inhibitoren in eine Emulsion zu bringen, nur in vernachlässigbarer Menge in den Inhibitor-Film eingelagert wird, der sich auf der Silberoberfläche bildet, die mit der Emulsion behandelt wurde. Nach dem Behandeln der Silberoberfläche mit der Emulsion kann der Emulgator leicht durch Spülen mit Wasser abgewaschen werden, während der passivierende Film aus der Inhibitor-Substanz auf der behandelten Silberoberfläche verbleibt.

Es ist besonders günstig, wenn die Silberoberfläche in der Emulsion bei einer Temperatur behandelt wird, die oberhalb des Schmelzpunktes der Inhibitor-Substanz liegt. In diesem Fall verteilt sich die Inhibitor-Substanz nämlich besonders bereitwillig gleichmässig dünn auf der zu passivierenden Oberfläche. Das anschließende Spülen der Oberfläche führt man dann am besten bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Inhibitor-Substanz durch, was den Vorteil hat, dass diese dann besonders fest auf der passivierten Oberfläche

haftet.

Das erfindungsgemässe Mittel ist problemlos in der Handhabung. Es enthält weder ein umweltgefährdendes noch ein brennbares Lösungsmittel, sondern als Trägersubstanz der Emulsion lediglich Wasser. Die im Wasser enthaltenen Sub-Substanzen, der Inhibitor und der Emulgator, sind biologisch abbaubar.

Das erfindungsgemässe Mittel ist leicht anzuwenden. Es kann als Konzentrat aus dem Inhibitor und dem Emulgator in den Handel gebracht und vom Anwender durch Einrühren in Wasser gebrauchsfertig gemacht werden. Es kann durch Tauchen, Sprühen oder Aufstreichen angewendet werden. Vorzugsweise taucht man die zu behandelnde Ware in die Emulsion ein, weil dann die Behandlungszeiten am kürzesten sind. Für das Behandeln der Ware durch Eintauchen in die Emulsion, Spülen und Trocknen können herkömmliche Einrichtungen wie in der galvanischen Beschichtungstechnik eingesetzt werden mit dem Unterschied, dass die Ausrüstung mit Elektroden entfällt und dass keine Probleme mit der Entsorgung der Bäder und Spülwässer bestehen.

Das erfindungsgemässe Mittel enthält zweckmässigerweise 0,05 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 20 g/l des Inhibitors. Unterhalb eines Gehaltes von 0,05 g/l könnte die Beschichtung unvollständig bzw. die Beschichtungsdauer zu lang sein, während oberhalb eines Gehaltes von 50 g/l eher damit zu rechnen ist, dass zu viel des Inhibitors auf der Silberoberfläche abgeschieden wird und die Abscheidung ungleichmässig dick wird.

Der Emulgator ist in dem Mittel zweckmässigerweise in einer Menge von 0,05 bis 50 g/l, vorzugsweise von 2 bis 20 g/l enthalten. Bei weniger als 0,05 g/l ist die emulgierende Wirkung ungenügend, bei mehr als 50 g/l wird die Stabilität der Emulsion nicht weiter verbessert; ein weiterer Zusatz von Emulgator wäre unwirtschaftlich und könnte zu einem unerwünschten Einlagern des Emulgators in der Schutzschicht auf der Ware führen.

Zur Unterstützung der Benetzung können dem Mittel bis zu 2 g/l, vorzugsweise 0,05 bis 1 g/l eines anionischen oder nicht-ionischen Tensids zugesetzt werden. Kationische Tenside sind ungeeignet.

Erfindungsgemäss werden solche Inhibitoren ausgewählt, die mindestens 12 und vorzugsweise nicht mehr als 20 C-Atome in der Kette haben. Bei weniger als 12 C-Atomen ist teils kein gut haftender Schutzüberzug erzielbar, teils treten starke Geruchsbelästigungen auf. Bei mehr als 20 C-Atomen werden die Inhibitoren in ihrer Konsistenz zu fest und es wird schwieriger, eine befriedigende Emulsion herzustellen.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Inhibitoren sehr fein und langzeitstabil emulgieren lassen und

in dünner, aber dichter Schicht auf die zu schützenden Oberflächen aufziehen. Als Emulgatoren eignen sich dafür besonders verzweigte Fettalkohole mit 9 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 15 C-Atomen, wobei die verzweigten Fettalkohole vorzugsweise alkoxyliert, insbesondere ethoxyliert, sind mit einem Alkoxyierungsgrad von 2 bis 10. Geeignet sind aber auch langkettige Polyglykoläther und Alkylphenolethoxylate.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei Einstellung des Passivierungsmittels auf einen pH-Wert von 1-10, besser 1-8, vorzugsweise 2-4, der Emulgator aus der abgeschiedenen Inhibitorschicht praktisch vollständig mit Wasser ausgewaschen werden kann, was für einen zuverlässigen Oberflächenschutz wichtig ist. Bei hohem pH-Wert wird weniger Inhibitor ausgewaschen, wodurch die Schutzwirkung und die Schmierwirkung verstärkt werden; allerdings können dabei Flecken auf der Oberfläche auftreten, die das Aussehen von dekorativen Oberflächen stören. Dekorative Oberflächen werden deshalb vorzugsweise mit einem Mittel passiviert, dessen pH-Wert niedriger liegt, vorzugsweise zwischen 2 und 4, wobei auch dann nach dem Auswaschen genügend Inhibitorsubstanz zurückbleibt, um eine dichte Schutzschicht zu bilden. Bei einem pH-Wert über 10 besteht die Gefahr einer Spaltung der Emulsion.

Unerwartet hat es sich ferner gezeigt, dass das erfindungsgemäße Mittel darüberhinaus geeignet ist, Oberflächen aus Kupfer und Kupferlegierungen zu passivieren. Entsprechendes gilt damit auch für Bimetallteile aus einem Silberwerkstoff einerseits und einem Kupferwerkstoff andererseits, z.B. für Bimetall-Kontaktierte. Der in Wasser emulgierte Inhibitor zieht auch auf Kupfer und kupferhaltige Werkstoffe sehr gut auf und schützt die Oberfläche vor dem Angriff von Schwefelverbindungen und vor Oxidation. Die gute Lötbarkeit und die elektrischen Eigenschaften werden dadurch nicht verschlechtert.

Beispiele von Bädern, mit denen sich deckende und gut haftende Überzüge auf Oberflächen von Silber- und Kupferwerkstoffen erzielen lassen:

1.

In einem Liter deionisiertem Wasser gelöst:

0,5 - 30 g Inhibitor:

Octadecanthiol

0,5 - 30 g Emulgator:

Alkylpolyethylenglykolether

0,00 - 1 g Tensid:

Natriumlaurylsulfat

pH-Wert 3 mit Mineralsäure eingestellt

Besonders geeignet für Silber und Silberlegierungen.

2.

In einem Liter deionisiertem Wasser gelöst:

0,5 - 30 g Inhibitor:

Octadecanthiol

0,5 - 30 g Emulgator:

Verzweigtes Fettalkoholethoxylat mit 8 bis 16 C-Atomen ($C_8 - C_{16}$) und einem Ethoxyierungsgrad von 2 bis 10

0,00 - 1 g Tensid:

Natriumlaurylätherphosphat

pH-Wert 2 mit einer Mineralsäure eingestellt

Besonders geeignet für Silber und Silberlegierungen.

3.

In einem Liter deionisiertem Wasser gelöst:

0,5 - 40 g Inhibitor:

Hexadecanthiol

0,5 - 40 g Emulgator:

Alkylphenolethoxylat

0,00 - 1 g Tensid:

Natriumlaurylsulfonat

pH-Wert 3,5 mit einer Mineralsäure eingestellt

Besonders geeignet für Silber und Silberlegierungen.

4.

In einem Liter deionisiertem Wasser gelöst:

0,05 - 30 g Inhibitor:

Octadecanthiol

0,05 - 30 g Emulgator:

Verzweigte Fettalkoholethoxylate mit 8 bis 16 C-Atomen ($C_8 - C_{16}$) und einem Ethoxyierungsgrad von 2 bis 10

0,00 - 1 g Tensid:

Natriumlaurylsulfat

pH-Wert 10 mit NaOH eingestellt.

Besonders für Teile aus Kupfer oder Kupferlegierungen geeignet.

Die Anwendung dieser Bäder geschieht vorzugsweise so, dass die zu passivierenden Teile in die ca. 40°C bis 50°C warmen Bäder getaucht werden. Nach 2 bis 3 Minuten ist die Oberfläche der Teile gleichmäßig und dicht mit dem Inhibitor benetzt. Die Teile werden anschließend mit kaltem Wasser gespült und dann getrocknet, vorzugsweise mit Heißluft.

Die Wirkung der Anlaufschutzschicht auf Silber läßt sich mit Hilfe einer zweiprozentigen Natriumsulfidlösung gut nachweisen. Unbehandelte Silberteile laufen sofort an, behandelte Teile bleiben über einen längeren Zeitraum blank. Die Wirkung der Schutzschicht auf Kupfer wurde überprüft, indem passivierte Kupferteile für mehrere Stunden in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre mit 1 ppm H_2S ausgelagert wurden; die Kupferteile verfärbten sich dabei nicht.

Patentansprüche

1. Mittel zum zeitweiligen Schutz von blanken

- Silberoberflächen und Silberlegierungsflächen gegen Anlaufen, welches als hydrophoben Inhibitor eine langkettige aliphatische Thio-Verbindung mit mindestens einer SH-Gruppe und mindestens 12 C-Atomen in der Kette aus der Gruppe der Thioalkohole und deren Veresterungsprodukten, Wasser und einen wasserlöslichen Emulgator enthält, mit dessen Hilfe der Inhibitor in dem Wasser emulgiert ist, und auf einen pH-Wert von 1 bis 10 eingestellt ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es auf einen pH-Wert kleiner 7, vorzugsweise von 2 bis 4 eingestellt ist.
 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es
 - 0,05 bis 50 g/l Inhibitor,
 - 0,05 bis 50 g/l Emulgator,
 - 0 bis 2 g/l eines anionischen oder nichtionischen Tensids
 und als Rest Wasser enthält.
 4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 2 bis 20 g/l Inhibitor enthält.
 5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 2 bis 20 g/l Emulgator enthält.
 6. Mittel nach Anspruch 3, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 0,05 bis 1 g/l des Tensids enthält.
 7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es keine Inhibitoren mit mehr als 20 C-Atomen in der Kette enthält.
 8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Emulgator ausgewählt ist aus der Gruppe der verzweigten, alkoxylierten - vorzugsweise ethoxylierten - Fettalkohole mit 4 bis 20 C-Atomen und einem Alkoxylierungsgrad von 2 bis 10.
 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Emulgator ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylphenolethoxylate und der langkettigen Polyglykoläther.
 10. Anwendung des Mittels gemäss einem der

vorstehenden Ansprüche auf den Schutz von blanken Kupfer- und Kupferlegierungsflächen.

11. Verfahren zum Passivieren von blanken Silber- und Silberlegierungsflächen bzw. Kupfer- und Kupferlegierungsflächen mit einer Emulsion der in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebenen Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächen mit der Emulsion bei einer Temperatur behandelt werden, die oberhalb des Schmelzpunktes des Inhibitors liegt, und dass die Oberflächen danach bei einer Temperatur gespült werden, die unterhalb des Schmelzpunktes des Inhibitors liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächen mit Wasser gespült werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gespülten Oberflächen mit Heißluft getrocknet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 1903

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	CH-A-478 925 (DELU-FABRIK HANS BECKER AND CO)	1, 2, 7, 9, 11, 12	C23F11/16
Y	* Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 38; Ansprüche 1, 4 *	3, 10, 13	
Y	FR-A-1 347 705 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * Ansprüche 1, 2, 8; Beispiel 3 *	3, 10, 13	
X	US-A-3 398 003 (VERLE C. SMITH) * Ansprüche 1-4; Beispiel 1 *	1	
D, A	DE-A-3 905 850 (BLASBERG OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH)		
A	DE-B-1 282 414 (WÜRTTEMBERGISCHE METALLWARENFABRIK)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 APRIL 1992	Patent LANDAIS A.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP 91 12 1903 (P. 0001)

The invention goes out from a means to the protection from bright silver surfaces against starting, which contains a langkettige aliphatic Mercaptoverbindung with at least 12 C-atoms as hydrophoben inhibitor in the chain and water.

Silver goods and silvered parts start in schwefelwasserstoffhaltiger atmosphere and schwarzwerden due to the formation of silbersulfid brown to. In order to prevent a starting, it is well-known, silver surfaces with an inorganic surface layer, e.g. with rhodium or with silver chromate, which are applied by electrolytic procedures to protect. It is also well-known, silver surfaces by transparent lacquers or waxes, which are applied by dipping, spraying or vaporizing to protect. A substantial disadvantage of these coats is that they change the outside appearance of the silver, what in particular with decorative articles from disadvantage is. With applications in electro-technology, in particular with electrical contacts, such passivating coats are not desired, because they increase the electrical transition resistance strongly. In addition such passivation layers make the soft soldering more difficult of a silver surface. There is therefore also means well-known, with which silver surfaces are protected only occasionally against starting, i.e. from the time of the production up to the time of the subsequent treatment and/or the Inbenutzungnahme. Like that it is well-known from the De-OS 1,621,459 to treat and then dry langkettige aliphatic connections, which a SH group contained (Mercapto connections), to solve in volatile organic solvents, i.e. in chlorinated hydrocarbons, with the solution the silver surfaces which can be protected, by letting evaporate the remaining solution still responsible to the surface run off the solution and. With sufficiently langkettigen aliphatic Mercapto connections as inhibitors a transparent, colorless protective layer monomolecular in the ideal case on the silver surface, which clings zumindestens on the commodity, remains until this is processed or at the consumer arrives. With the fact it is unfavorable that the inhibitors are loosened in halogenierten hydrocarbons, which are environmentalharmful.

In order to avoid halogenierte hydrocarbons as solvents, it is well-known from the De-OS 39 05 850, the inhibitors, with which it acts again around langkettige aliphatic connections with SH group, i.e. in order Mercaptoverbindungen with 12 to 25 C-atoms, in organic solvents such as loosening glycols and/or glycol ethers with altogether 4 or 5 C-atoms and to treat the silver surfaces which can be protected with this solution. Glycols and glycol ethers have the advantage, to be less environmentalharmful than halogenierte hydrocarbons. They have however the disadvantage that they are inflammable and that steams escaping from the treatment solution can form an explosive mixture, so that during working with such solutions special precautionary measures are to be seized. In order to work against developing inflammable or explosive gas mixtures, it is already well-known from the De-OS 39 05 850 not to dry the treated surfaces by the fact that one lets the solution means evaporate. Rather the solvent is removed from the treated surfaces by rinses with aqueous solvents or with warm water with Detergentien. In order to reduce the evaporation rates, it is further well-known from the De-OS 39 05 850 to add to the solution of the inhibitor in glycol or glycol ether water. Glycol and the glycol ether separate in the water and thereby are diluted. It is however made certain that with this dilution the solubility border of the inhibitor in glycol and/or glycol ether is not

exceeded, so that it does not come to turbidity or precipitations. The danger of glycol and/or the glycol ether is decreased, but is not eliminated by the water additive.

From De-as 1,279,428 it is already well-known to protect silver goods to the protection against sulfur approach by aliphatic Thiokarbonsaeuren which are applied in aqueous emulsion and to the silver surface better to cling to be supposed. The aqueous emulsion does not need emulsifying agent, because the Thiokarbonsaeuren has a hydrophilic group of carboxyls, by which it is partly even water soluble. Aqueous emulsions of Thiokarbonsaeuren have however only a small service life and its handling are difficult. They did not find an entrance into the practice therefore for the dipping treatment or spraying treatment of silver goods, on the contrary the Thiokarbonsaeuren was used as additive for polishing pastes (De-as 1,279,428, requirement 5). Further, particularly substantial disadvantage Thiokarbonsaeuren exists in the fact that itself to their hydrophilic group of carboxyls water to deposit can, which nevertheless makes in the long run the attack on the silver surface for the hydrogen sulfide possible, against which the silver surface is to be protected, so that one does not receive opposite hydrogen sulfide close protective layer. On decorative silver goods is the means, which is to protect against starting the surface, when so even film it draw up that the gloss of the surface remains. With an aqueous emulsion of Thiokarbonsaeuren that is hardly possible, because in addition it is not sufficient to let the surplus of the emulsion of the surface run off on the contrary one would have to rinse the surface with water; however a substantial part of the Thiokarbonsaeure was again rinsed off, because it has hydrophilic groups.

The available invention is the basis the task to indicate a means to the temporary protection of bright silver surfaces which can be handled comfortable and safe, also in splashings, and is environmental compatible. This task solved by a means with the composition indicated in the requirement 1. A particularly suitable procedure for the use of this means is the subject of the requirement 11. Favourable training further of the invention are the subject of the unteransprueche.

The means according to invention contains a hydrophobe aliphatic Thioverbindung with at least 12 C-atoms as organic inhibitor substance in the chain from the group of the Thioalkohole and their ester products without hydrophilic groups of carboxyls, whereby the Thioalkohole is particularly preferential. They are solved however not in an organic solvent, but used in form of an aqueous emulsion. Surprisingly it was shown that one seals and thus reliably passivating surface layers on silver surfaces or silver alloy surfaces form can breath-thin with these hydrophoben connections also then, but, if the inhibitor substances are not used in organic solution, but in form of an aqueous emulsion, although they are present in the emulsion in the form of substantially larger particles than in a genuine solution.

In particular it pointed itself that the emulsifying agent, one inevitably needed which, in order to bring the selected inhibitors to an emulsion, only in negligible quantity into the inhibitor film is stored, which forms on the silver surface, which was treated with the emulsion. After treating the silver surface with the emulsion the emulsifying agent can be washed off easily by rinses with water, while the passivating film from the inhibitor substance on the treated silver surface remains.

It is particularly favorable, if the silver surface in the emulsion is treated at a temperature, which lies above the melting point of the inhibitor substance. In this case the inhibitor substance distributes itself particularly readily evenly thinly on the surface which can be passivated. One accomplishes following rinses of the surface then at the best at a temperature below the melting point of the inhibitor substance, which has the advantage that this clings particularly firmly then on the passivated surface.

The means according to invention is problem-free in the handling. It contains neither an environmentally hazardous still another inflammable solvent, but as support of the emulsion only water. The Sub substances, the inhibitor and the emulsifying agent, contained in the water, are biologically degradable.

The means according to invention is easy to use. It can be brought as concentrate from the inhibitor and the emulsifying agent into the trade and be made ready for use by the user by stirring into water. It can be used by dipping, spraying or applying. Preferably one immerses the commodity which can be treated into the emulsion, because then the treatment times are shortest. For treating the commodity by immersing in the emulsion, rinses and drying conventional mechanisms can be used as in the galvanic coating technology with the difference the fact that the equipment with electrodes is void and that does not exist problems with the disposal of the baths and Spuelwaesser.

The means according to invention contains appropriately 0.05 to 50 g/l, preferably of 5 to 20 g/l the inhibitor. Below a content of 0.05 g/l the coating could be to long incompletely and/or the coating duration, while above a content of 50 g/l rather on the fact it is to be counted that too much of the inhibitor on the silver surface is separated and the separation becomes unevenly thick. T

he emulsifying agent is in the means appropriately contained in a quantity from 0.05 to 50 g/l, preferably from 2 to 20 g/l. With less than 0.05 g/l the emulsifying effect is insufficient, with more than 50 g/l the stability of the emulsion not is continued to improve; a further additive of emulsifying agent would be uneconomic and could lead to unwanted storing of the emulsifying agent in the protective layer on the commodity. For the support of the wetting g/l, 0.05 to 1 can be preferably added to the means up to 2 g/l a anionischen or not ionischen Tensids. Kationi Tenside is unsuitable.

Such inhibitors are selected according to invention, which have at least 12 and preferably no more than 20 C-atoms in the chain. With less than 12 C-atoms no well responsible protection coat is attainable, partly partly arises strong smelling nuisances. With more than 20 C-atoms will the inhibitors in their consistency too firmly and it will more difficult to manufacture a satisfying emulsion.

It was shown that the inhibitors can be very finely and emulsified long-term-stably and in thinner, but more closely layer on those to protecting surfaces to draw up. When emulsifying agents are suitable for it particularly branched fettalkohole with 9 to 20 C-atoms, in particular with 10 to 15 C-atoms, whereby the branched fettalkohole preferably alkoxyliert, especially ethoxyliert, is with a Alkoxylierungsgrad from 2 to 10. Langkettige Polyglykolaether and Alkylphenolethoxylate are in addition, suitable.

Surprisingly it showed up that during attitude of the passivation means to a pH value of 1-10, better 1-8, 2-4, the emulsifying agent from the separated inhibitor layer can be preferably washed practically completely with water, which is important for a reliable surface protection. At high pH value less inhibitor is washed, whereby the protective effect and the lubricating action are strengthened; however can occur with it to marks on the surface, which disturb the appearance of decorative surfaces. Decorative surfaces are therefore preferably passivated with a means, whose pH value lies lower, preferably between 2 and 4, whereby also then after washing sufficient inhibitor substance stays, in order to form a close protective layer. At a pH value over 10 the danger of a splitting of the emulsion exists.

Unexpectedly it showed up furthermore that the means according to invention in addition is suitable, to passivate surfaces from copper and copper alloys. Appropriate applies thereby also to bimetal parts from a silver material on the one hand and for a copper material on the other hand, e.g. to bimetal switch rivets. The inhibitor emulsified in water draws up also on copper and cupreous materials very well and protects the surface against the attack of sulfur connections and against oxidation. The good solderability and the electrical characteristics are not worsened thereby.

Examples of baths, with which covering and well responsible coats on surfaces of silver and copper materials can be obtained:

1. Solved in a litre deionisiertem water:

0,5 - 30 g inhibitor:	Octadecanthiol
0.5 - 30 g emulsifying agent:	Alkylpolyethylenglykolether
0.00 - 1 g Tensid:	Natriumlaurylsulfat
pH value 3 with mineral acid adjusted	

particularly suitably for silver and silver alloys.

2. Solved in a litre deionisiertem water:

0,5 - 30 g inhibitor:	Octadecanthiol
0.5 - 30 g emulsifying agent:	Branched Fettalkoholethxylat with 8 to 16 C-atoms (C8 - C16) and a Ethoxylierungsgrad from 2 to 10
0.00 - 1 g Tensid:	Natriumlaurylaetherphosphat

pH value 2 with a mineral acid adjusted

particularly suitably for silver and silver alloys.

3. Solved in a litre deionisiertem water:

0,5 - 40 g inhibitor:	Hexadecanthiol
0.5 - 40 g emulsifying agent:	Alkylphenolethoxylat
0.00 - 1 g Tensid:	Natriumlaurylsulfonat
pH value 3.5 with a mineral acid adjusted	

particularly suitably for silver and silver alloys.

4. Solved in a litre deionisiertem water:

0,05 - 30 g inhibitor:	Octadecanthiol
------------------------	----------------

0.05 - 30 g emulsifying agent: Branched out Fettalkoholethoxylate with
8 to 16 C-atoms (C8 - C16) and a Ethoxylierungsgrad from 2 to 10
0.00 - 1 g Tensid: Natriumlaurylsulfat
pH value 10 with NaOH adjusted.

Particularly for parts from copper or copper alloys suitably.

The application of these baths happens preferably in such a way that the parts which can be passivated are dipped into those approx. 40°C to 50°C of warm baths. After 2 to 3 minutes the surface of the parts is evenly and closely moistened with the inhibitor. The parts are rinsed afterwards with cold water and dried then, preferably with hot-air.

The effect of the approach protective layer on silver can be proven with the help of a two percent sodium sulfide solution well. Untreated silver parts start immediately, treated parts remain bright during a longer period. The effect of the protective layer on copper was examined, as passivated copper parts were paged out for several hours in a hydrogen sulfide atmosphere with 1 ppm H₂S; the copper parts did not discolour thereby.